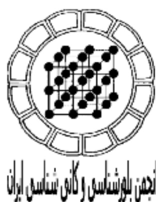
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران



سال بیست و سوم، شمارۀ چهارم، زمستان ۹۴، از صفحۀ ۶۸۹ تا ۶۹۸

بررسی خواص حسگری فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت سنتز شده به روش مایکروموجی

فاطمه ربیعی، محمدابراهیم قاضی*، مرتضی ایزدی‌فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۳/۶/۹ ، نسخه نهایی: ۹۳/۱۱/۲۰)

چکیده: در این کار پژوهشی، ساختارهای فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$؛x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30) به-روش خود احتراقی مایکروموجی تهیه شدند و سپس به شکل قرص‌هایی به قطر ۲٫۵cm درآمدند. قرص‌های تهیه شده به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰°C بازپخت شدند. خواص ساختاری، ریخت‌شناسی سطح و ویژگی‌های حسگری قرص‌های تهیه شده با استفاده از بیناب پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی و راکتور حسگرگازی مورد بررسی قرار گرفتند. طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، تشکیل فاز اسپینلی آن‌ها را تایید کرد. پاسخ حسگرها در دماهای مختلف کار در حضور گاز استون (۲۵۰۰ppm) بررسی و دمای کار بهینه حسگرها (بیشینه پاسخ حسگر)، حدود ۳۰۰°C به‌دست آمد. نتایج نشان داد که بیشینه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت شده بیشتر است. در نمونه‌ی شامل ۵٪ کبالت بیشترین پاسخ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: *نانوساختار، فریت نیکل کبالت، مایکروویو، حسگر گازی، استون.*

مقدمه

طی دهه‌های اخیر، استفاده از حسگرهای گازی برای کاربردهای دفاعی، امنیتی و نیز زیست‌محیطی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند. حسگرهای گازی نیم‌رسانای اکسید فلزی، یکی از مهم‌ترین گروه حسگرهای گازی را تشکیل می-دهند. این حسگرها به‌خاطر هزینه‌ی کم، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد راحت و قابلیت آشکارسازی گونه‌های مختلف گازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. یک حسگر گازی نیم-رسانا، بر پایه‌ی تغییر در رسانندگی ماده حسگر، زمانی که در معرض گاز قرار می‌گیرد، کار می‌کند [۳-۱]. به محض اینکه این نیم‌رساناها در هوا قرار می‌گیرند، اکسیژن جذب آن می-شود. مولکول‌های اکسیژن به تهی‌جاها در سطح ماده مقید شده و با به دام انداختن یک الکترون از نوار رسانش نیمرسانا، روی سطح آن جذب می‌شوند. در دماهای مختلف، اکسیژن به-صورت‌های O^-، O_2^- و O^{2-} جذب شیمیایی سطح نیم‌رسانا می-شود. وقتی مولکول‌های اکسیژن، الکترون‌ها را از سطح اکسید فلز به دام می‌اندازند، رسانندگی کاهش می‌یابد. به محض اینکه ماده در معرض یک گاز کاهنده قرار می‌گیرد، واکنش اکسیژن با گاز کاهنده و الکترون‌ها منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده شده که این باعث افزایش رسانندگی می‌شود [۴]. واکنش شیمیایی گازهای کاهنده با اکسیژن جذب شده روی سطح حسگر به‌صورت رابطه‌ی (۱) بیان می‌شود:



$$R + O^-(ads) \rightarrow RO + e^- \quad (۱)$$

که در آن R، $O^-(ads)$ و e^- به ترتیب نشانگر گاز کاهنده، یون اکسیژن جذب شده و الکترون آزادند. پژوهش‌های در

*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mghazi@shahroodut.ac.ir

سال‌های اخیر نشان داده که فریت‌ها نیز می‌توانند مواد مناسبی برای حسگرهای گازی نیمرسانا باشند [۴]. فریت‌های فلزات واسطه، عضوی از خانواده‌ی اکسیدها هستند که نقش اساسی را در گستره‌ی بزرگی از زمینه‌ها بازی می‌کنند. اساس این گستره‌ی بزرگ کاربردهای فریت را می‌توان به تنوع کاتیون‌های فلزات واسطه نسبت داد که می‌توانند در درون شبکه‌ی ساختار مگنتیت اصلی ترکیب شوند. فریت‌ها مواد سرامیکی بسیار سخت، شکننده و از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند [۵]. برای استفاده از فریت‌ها در کاربردهای قطعات حسگرهای گازی، چگالی کم و سطح مقطع بزرگ نیاز است. بنابراین پاسخ حسگر نه تنها به ریخت‌شناسی سطح، بلکه به دمای بازپخت، اجزای سازنده‌ی فریت، نوع و غلظت گاز آشکارسازی شده بستگی دارد [۶]. نیم‌رساناهای اکسیدی با ساختار اسپینلی که فرمول عمومی MFe_2O_4 را دارند، در حضور گازهای اکساینده و کاهنده از خود حساسیت نشان می‌دهند [۷]. فریت نیکل با فرمول عمومی $NiFe_2O_4$ دارای ساختار اسپینلی معکوس است، به‌طوری‌که کاتیون‌های سه‌ظرفیتی Fe^{3+} به‌طور مساوی بین جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی توزیع می‌شوند و کاتیون‌های دوظرفیتی Ni^{2+} جایگاه‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنندو با آلایش کبالت، Co^{2+} جانشین بخشی از یون‌های نیکل در جایگاه هشت‌وجهی می‌شود [۸]. نتیجه کار ردی و همکارانش نشان داد که فریت نیکل نسبت به حضور گاز کلر در هوا از خود حساسیت نشان می‌دهد [۷]. امروزه روش‌های زیادی شامل روش سل- ژل، همرسوبی شیمیایی، گرمایی، آسیاب‌کاری و روش‌های سرامیکی برای تهیه فریت‌های اسپینلی استفاده می‌شوند که اغلب در این روش‌ها سرعت تولید پایین و مواد اولیه‌ی مورد استفاده گران‌قیمت‌اند. روش دیگر تهیه‌ی فریت‌ها، روش خود احتراقی مایکروموج است. در این روش امواج ریز به‌طور مستقیم به‌مولکول‌های کل واکنش تابیده و باعث بالا رفتن سریع دما می‌شود. از آنجا که این فرآیند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نیست، گرمای قابل توجهی حاصل می‌شود که به چرخش دوقطبی یا رسانش یونی پاسخ خواهد داد [۹]. در دهه‌ی گذشته، روش خود احتراقی محلول برای هم نهشتی مواد ساده و اکسیدهای فلزی مرکب استفاده شده است. در روش خود احتراقی، ترکیبات آلی مثل اوره، اسید سیتریک و یا آمینواسید به‌طور مستقیم با نیترات فلزات مخلوط می‌شوند تا بازده‌ی هم نهشتی احتراق افزایش یابد. نیترات‌ها هم به‌عنوان اکسیدکننده و هم به‌عنوان خاستگاه کاتیون و ترکیبات آلی به‌عنوان سوخت عمل می‌کنند. خوداحتراقی مایکروموجی روش تمیز، ارزان و مناسب برای گرمادهی است که اغلب منجر به تولید محصول بهتری در زمان کوتاهتری می‌شود. در این روش امواج ریز جذب محلول شده و به انرژی گرمایی تبدیل، و گرما در درون ماده تولید و باعث احتراق آن می‌شود. فرایند گرمایی درونی سریع، باعث کاهش چشمگیر زمان فرآیند و کاهش انرژی مصرفی می‌شود [۱۰]. در این کار نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) به‌روش خود احتراقی مایکروموجی تهیه و خواص حسگری آن‌ها در حضور گاز استون بررسی شدند. استون برای سلامتی انسان و موجودات زنده بسیار خطرناک است. وقتی غلظت استون در هوا به بیشتر از ۱۰۰۰۰ppm برسد، ممکن است باعث سردرد، حساسیت، خستگی و یا حتی خواب‌آلودگی و بی‌حالی شود. برای بیماران دیابتی که غلظت خون و بزاق آن‌ها نسبت به افراد سالم بیشتر است، استشمام بخار سمی استون بسیار خطرناک است. بنابراین آشکارسازی سریع و اندازه‌گیری غلظت استون در محیط، برای امنیت و سلامتی انسان امری بسیار مهم و ضروری است [۱۱]. تانگ و همکارانش از فریت نیکل آلاییده با کبالت تهیه شده به‌روش تجزیه گرمایی، برای آشکارسازی گازهای آمونیاک، اتانول، متانول، تولوئن و بنزن استفاده شدند [۱]. گدام و همکارانش از نمونه‌ی $Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$، تهیه‌شده به‌روش سل- ژل برای آشکارسازی گازهای LPG، آمونیاک، کربن مونواکسید و H_2S بهره بردند [۱۲]. در کار دیگری، نخست لایه‌های نازک $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ به‌روش سل ژل چرخشی رشد داده شده و سپس خواص حسگری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند [۶]. گزارش کار این گروه نشان داد که نمونه‌ی با آلایش کبالت ۲۵٪، حساسیت زیادی (حدود ۶۰٪) نسبت به گاز استون دارد. در بررسی دیگری از فریت نیکل، از آلایش ۱٪ کبالت بجای نیکل و ۲٪ منگنز به‌جای آهن استفاده شد که نتایج این بررسی حاکی از حساسیت این نمونه نسبت به استون است [۳]. گروه کمبل از لایه‌های ضخیم فریت نیکل برای بررسی حساسیت نسبت به گاز کلر و آمونیاک (به ترتیب دارای حساسیت ۹۸٪ و ۶۸٪ در دمای اتاق) استفاده کردند [۱۳]. گروه سونالی، فریت نیکل را با روش واکنش حالت جامد تهیه و حساسیت آن را نسبت به گاز ال پی جی بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان

داد که نمونه‌ها حساسیت خوبی نسبت به این گاز در دمای کار ۴۰۰ درجه از خود نشان می‌دهند [۱۴].

هدف از این بررسی تهیه نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با کبالت به‌روش خود احتراقی مایکروموجی و بررسی خواص حسگری آن‌ها نسبت به استون است. لازم به یادآوری است که تاکنون گزارشی مبتنی بر سنتز نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با کبالت به روش خود احتراقی مایکروموج منتشر نشده و بررسی خواص حسگری نمونه‌های هم نهشت شده با روش‌های دیگر نیز برای آلایش کبالت کمتر از ۲۵٪ انجام نشده است.

جزئیات آزمایشگاهی

به‌منظور هم نهشت کردن نانوساختارهای فریت نیکل- کبالت ($Ni_{1-x}C0_xFe_2O_4$؛ $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30$)، از نیترات آهن، نیترات کبالت و نیترات نیکل به‌عنوان مواد اولیه، اوره به‌عنوان سوخت و آب دوبارتقطیر شده به‌عنوان حلال استفاده شد. در تهیه‌ی تمامی نمونه‌ها، نسبت مولی نیترات آهن دوبرابر مجموع نسبت‌های مولی نیترات نیکل و نیترات کبالت انتخاب شد. محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰°C در همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی شفاف و همگن به‌دست آید. محلول به‌دست آمده، در یک اجاق مایکروموج (۷۲۰W) قرار گرفت. زمانی‌که محلول در داخل اجاق مایکروموج قرار دارد به واسطه‌ی امواجی که از آن تابش می‌شود، نخست محلول شروع به جوشیدن می‌کند. همراه با جوشیدن، محلول کم آب شده و وقتی محلول به نقطه‌ی سوختن خودبه‌خودی رسید، با آزاد کردن مقدار زیادی گرما یک احتراق شدید ناشی از وجود اوره در محلول رخ می‌دهد. در اثر این احتراق، آب محلول تمام شده و گازهای سمی نظیر NO و NO_3 ایجاد می‌شود. پس از اتمام عمل احتراق، سنتز به پایان رسیده و پس از خاموش کردن دستگاه مایکروویو ظرف حاوی ماده هم نهشت شده را از آن خارج می‌کنیم. ماده‌ی نهایی به‌دست‌آمده به‌رنگ خاکستری و کاملاً متخلخل است. ماده‌ی به‌دست آمده را به منظور یکنواخت کردن دانه‌ها در یک هاون چینی می‌سایند، و پودرهای به‌دست آمده را به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰°C بازپخت می‌کند. پس از بازپخت، به‌منظور تهیه‌ی قرص، پودر به‌دست آمده با مقداری پروپانول- ۲ (به‌عنوان عامل چسبنده) مخلوط شد و در قالبی به قطر ۲٫۵cm تحت نیروی ۱۵ تنی قرار گرفت. خواص ساختاری و مورفولوژی سطح قرص‌های تهیه شده، با استفاده از یک پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل XMD-300 با خط تابش Cuk_αو یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدلHitachi S.4160 بررسی شدند. به‌منظور اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌ها، دو سمت نمونه با استفاده از چسب نقره الکترودگذاری شد. به‌منظور بررسی خواص حسگری نمونه‌ها، از دستگاه راکتور حسگرگازی استفاده شد. محفظه راکتور مورد استفاده از جنس تفلون و مجهز به یک گرم‌کن برای گرم کردن نمونه‌ها و نیز کنترل کننده‌ی دما و روزنه‌ای برای ورود و خروج گاز است. این دستگاه به یک چند سنجه‌ی رقمی وصل شد. خروجی چند سنجه به یک رایانه وصل و با یک نرم‌افزار DMM Data Processor مقاومتی لحظه به لحظه‌ی نمونه‌ها در هوا و در حضور گاز هدف ثبت شدند. برای بررسی زمان پاسخ و زمان بازگشت نمونه‌ها، مقاومت آن‌ها به‌صورت تابعی از زمان به‌ترتیب با ورود گاز و خروج آن اندازه‌گیری شد.

بررسی و برداشت

ویژگی‌های ساختاری

بررسی طیف پراش پرتو ایکس

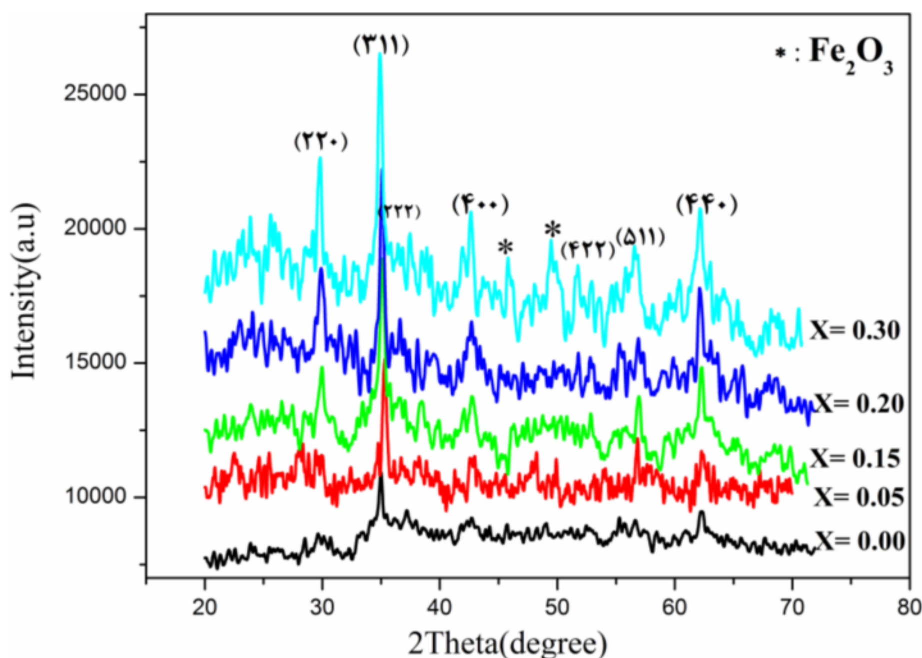
به‌منظور بررسی ساختار بلوری نمونه‌های بازپخت شده و بدون بازپخت فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت، طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج پرتو x اندازه‌گیری شد که نتایج این اندازه‌گیری برای نمونه‌های بدون بازپخت و نمونه‌های بازپخت‌شده به‌ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. برای همه‌ی نمونه‌ها، پراش از صفحات بلوری (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۲۲۲) و (۴۲۲) وجود دارد که نشانگر ساختار اسپینلی مکعبی است [۱۵]. طیف‌های پراش نمونه‌ها پس از بازپخت، نشان می‌دهند که بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری شده است. بررسی دقیق طیف‌های پراش پرتو x نمونه‌های بدون‌بازپخت نشان داد که قله‌های ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی Fe_2O_3 نیز در طیف حضور دارد که قله‌های مربوط به تشکیل این فاز در شکل با علامت ستاره مشخص شده است. بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها پس از بازپخت نشان داد که این فاز ثانویه پس از بازپخت تقریباً حذف شده است. اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (رابطه۲) محاسبه شد:

$$D= 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \qquad (۲)$$

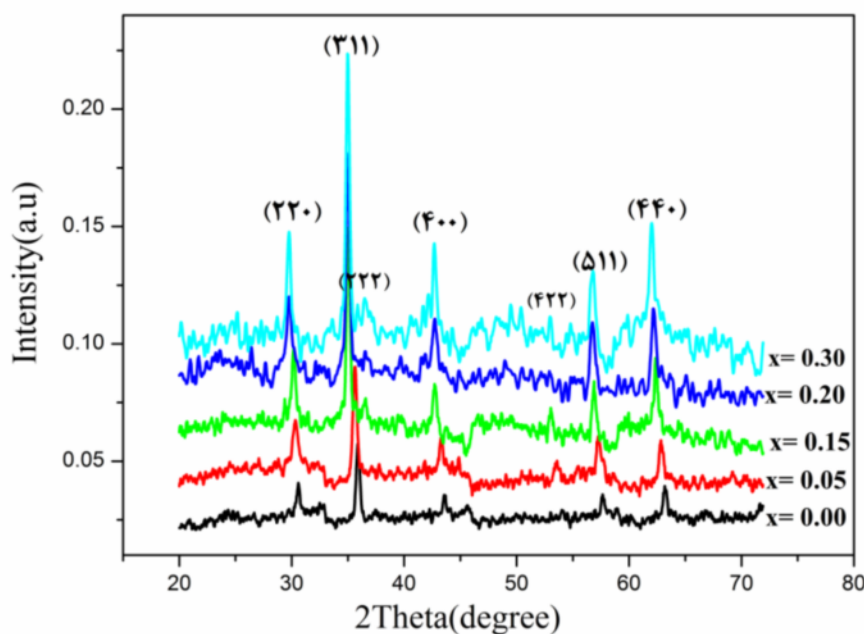
در این رابطه D اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها، λ طول موج پرتو X، β پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه‌ی پراش است. ثابت شبکه برای ساختار مکعبی از رابطه (۳) به‌دست آمد:

$$a = d_{hkl} * (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (۳)$$

که در این رابطه، a ثابت شبکه و d_{hkl} فاصله‌ی دسته صفحات hkl است. با محاسبه‌ی d_{hkl} از قانون براگ برای قله‌ی (۳۱۱) و استفاده از رابطه‌ی (۳)، ثابت شبکه برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده، محاسبه شدند که نتایج آن به‌همراه اندازه متوسط بلورک‌ها در جدول ۱ آمده‌اند.



شکل ۱ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های بدون بازپخت $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.



شکل ۲ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C.

جدول ۱ اندازه میانگین بلورک‌ها و ثابت شبکه نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

اندازه میانگین بلورک نمونه‌های بازپخت‌شده (nm)	اندازه میانگین بلورک نمونه‌های بدون بازپخت (nm)	ثابت شبکه نمونه‌های بازپخت‌شده (nm)	ثابت شبکه نمونه‌های بدون بازپخت (nm)	x
۲۵	۱۷	۰٫۸۲۹	۰٫۸۳۰	۰٫۰۰
۲۸	۲۱٫۵	۰٫۸۳۳	۰٫۸۴۲	۰٫۰۵
۲۷	۲۵	۰٫۸۴۷	۰٫۸۴۸	۰٫۱۵
۲۸	۲۶٫۵	۰٫۸۴۷	۰٫۸۴۹	۰٫۲۰
۳۰٫۵	۲۶	۰٫۸۴۹	۰٫۸۵۱	۰٫۳۰

داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهند که با عملیات بازپخت، اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها در تمامی آلایش‌ها افزایش و ثابت شبکه اندکی کاهش یافته است. از طرفی با افزایش آلایش کبالت، ثابت شبکه برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه با افزایش آلایش کبالت می‌تواند ناشی از بزرگتر بودن شعاع یونی کبالت (۰٫۷۹Å) در مقایسه با شعاع یونی نیکل (۰٫۷۴Å) و آهن (۰٫۶۹Å) باشد [۱۶]. ازسوی دیگر پس از بازپخت ثابت شبکه نمونه‌ها اندکی کاهش یافته‌اند، که احتمالاً به‌دلیل واهلش شبکه و رفع نواقص بلوری به‌دلیل فرایند بازپخت است. همچنین چنانکه انتظار داریم عملیات بازپخت در دمای بالاتر باعث دوباره بلوری شدن و رشد بلورک‌ها شده است.

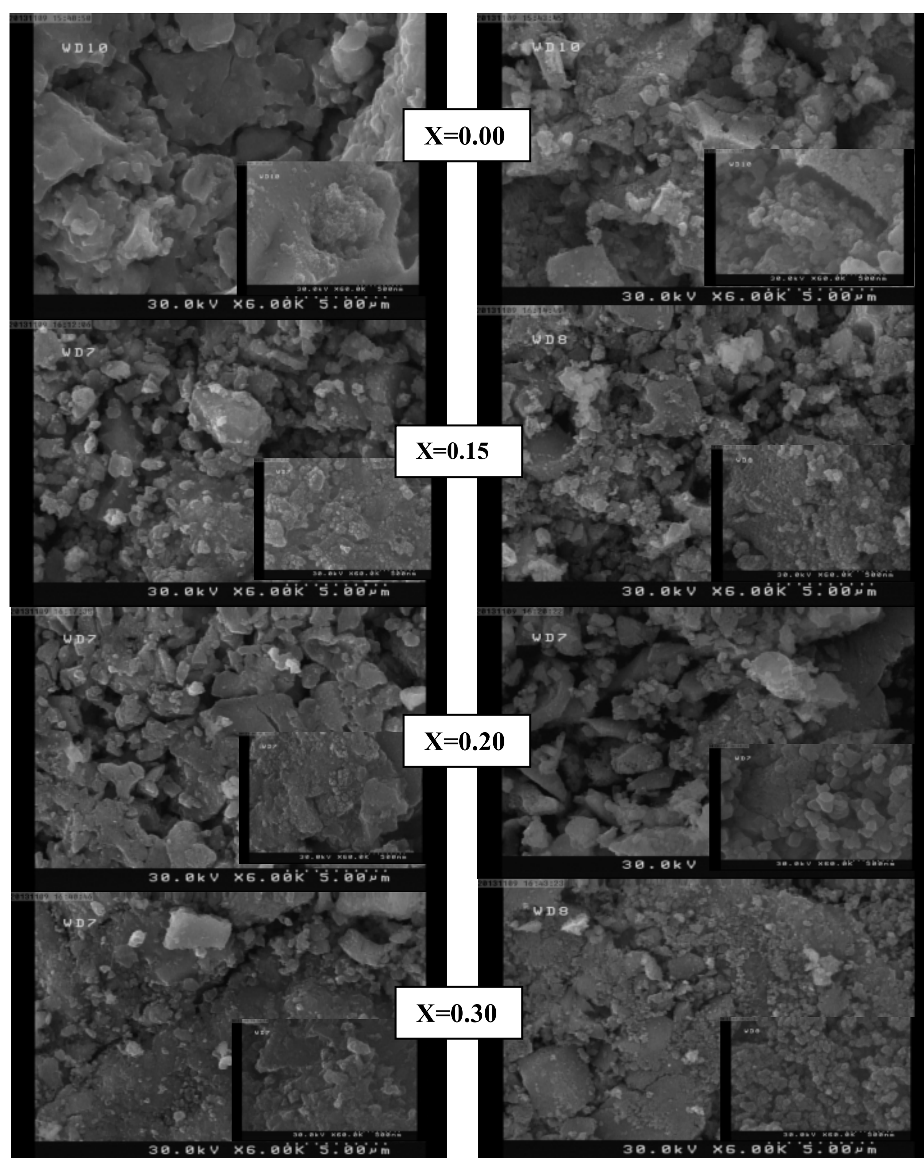
بررسی تصاویر FESEM

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. در شکل ۳ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌های بدون بازپخت (سمت چپ) و بازپخت‌شده (سمت راست) فریت نیکل آلاییده با کبالت (x = 0.0, 0.15, 0.20, 0.30)، در دو مقیاس ۵μm و ۵۰۰nm (تصویر ضمیمه) نشان داده شدند. بررسی تصاویر ثبت شده نشان می‌دهند که سطح همه‌ی نمونه‌ها از قطعات کلوخه مانندی پوشیده شده‌اند. هر یک از این کلوخه‌ها شامل دانه‌هایی با ابعاد کوچک هستند که توزیع آن‌ها روی سطح نمونه‌ها غیر-یکنواخت است. این کلوخه‌ها از ذرات تقریباً کروی‌شکل (با اندازه‌هایی با بازه‌ی ۱۵ nm - ۳۰nm) تشکیل شده‌اند که با عملیات بازپخت توزیع یکنواخت‌تری یافته‌اند. مقایسه‌ی اندازه‌ی متوسط دانه‌های به‌دست آمده از تصاویر FESEM، با اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها از نتایج طرح پراش پرتو x، نشان می‌دهد که دانه‌های مشاهده‌شده در تصاویر به نمونه‌های بدون بازپخت، تقریباً با اندازه بلورک‌های این نمونه‌ها برابرند. تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌ها نشانگر متخلخل بودن سطح آن‌ها هستند. مقایسه‌ی تصاویر نمونه‌های بازپخت شده و بدون باز پخت نمایانگر این واقعیت است که با عملیات بازپخت، اندازه‌ی متوسط دانه‌ها افزایش می‌یابد که این با نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD در همخوانی دارد. علاوه بر این به‌علت استفاده از سیستم گرمایی مایکروموجی، ممکن است گرادیان گرمایی روی همگنی و یکنواختی نمونه‌های آماده‌شده تاثیرگذار باشد [۱۵].

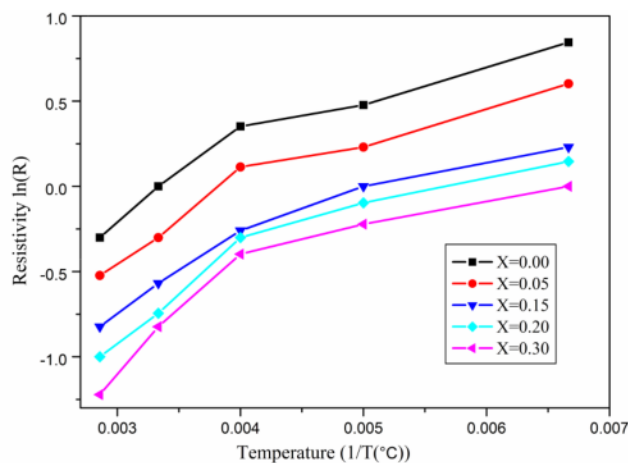
ویژگی‌های الکتریکی

برای بررسی تغییرات مقاومت نمونه‌ها در حضور گاز و پاسخ حسگر به گاز استون، نخست رفتار اهمی اتصال‌های نمونه‌ها آزمایش، و سپس مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در هوا و در دماهای مختلف اندازه‌گیری شدند. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما برای آلایش‌های مختلف کبالت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طوری‌که مشاهده می‌شود با افزایش دما، مقاومت نمونه‌ها کاهش یافته است که متناظر با رفتار نیم‌رسانایی مواد است. کاهش در مقاومت با افزایش دما، ممکن است ناشی از افزایش در تحرک حامل‌ها باشد. علاوه بر این در دمای ثابت با افزایش آلایش کبالت نیز مقاومت نمونه‌ها کاهش یافته است که به تغییر در توزیع کاتیون‌ها، آرایش یون-های Fe^{2+} اضافی و اختلاف در اندازه‌ی یونی کاتیون‌ها نسبت داده می‌شود [۱۷]. کمبل[1] و همکارانش در بررسی فریت نیکل آلاییده با کبالت برای آلایش‌های (x = 0.0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80) کبالت، مشاهده کردند که با افزایش آلایش کبالت و افزایش دما، مقاومت الکتریکی نمونه کاهش می‌یابد [۱۸] که در توافق با نتایج حاصل از نمونه‌های فریت نیکل آلاییده با کبالت سنتز شده در این کار است.

1-Kambale



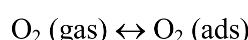
شکل۳ تصاویر FESEM نمونه‌های فریت نیکل- کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) در دو مقیاس 5µm و ۵۰۰ nm (تصاویر ضمیمه). سمت چپ نمونه‌های بدون بازپخت و سمت راست نمونه‌های بازپخت‌شده در دمای ۷۰۰°C.

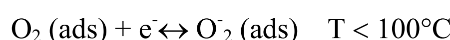


شکل۴ تغییرات لگاریتم مقاومت الکتریکی بر حسب وارون دما برای نمونه‌های فریت نیکل- کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) با آلایش‌های مختلف کبالت.

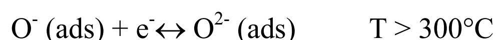
بررسی خواص حسگری نمونه‌ها

قرص‌های فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت الکترودگذاری شده و به‌عنوان عنصر حسگری، درون محفظه رآکتور حسگرگازی، روی قطعه‌ی کوچکی از آلومینا (نارسانایی گرمایی) قرار گرفت و سپس محفظه راکتور کاملاً هوابندی شد. به‌منظور بررسی اثر دما روی حسگرهای ساخته‌شده، آن‌ها را از دمای اتاق تا دمای ۳۵۰°C با فاصله‌ی دمایی ۵۰°C گرم کردیم. با توجه به اینکه در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط (۳) تا (۶) جذب سطح اکسید فلز می‌شود [۱۹]، بنابراین انتظار داریم حساسیت حسگرهای گازی به‌طور موثری تابع دما باشد.


$O_2\ (gas) \leftrightarrow O_2\ (ads)$ (۳)


$O_2\ (ads) + e^- \leftrightarrow O^-_2\ (ads) \quad T < 100°C$ (۴)


$O_2\ (ads) + e^- \leftrightarrow 2\ O^-_2\ (ads) \quad 100°C < T < 300°C$ (۵)


$O^-\ (ads) + e^- \leftrightarrow O^{2-}\ (ads) \quad T > 300°C$ (۶)

برای پایدارسازی مقاومت حسگرها، نمونه را در رآکتور قرار داده و سیم‌های مسی را به اتصال‌های اهم‌متر وصل می‌کنیم، سپس تمام روزنه‌های راکتور را بسته تا هیچ‌گونه نشتی نداشته باشد. پس از اینکه دمای محفظه به دمای مورد نظر رسید، منتظر می‌مانیم تا مقاومت نمونه پایدار شود. سپس استون با غلظت مشخص (۲۵۰۰ppm) را به درون محفظه تزریق می‌کنیم و اهم‌متر متصل به کامپیوتر، مقاومت لحظه‌به‌لحظه حسگر را ثبت می‌کند. پس از هر اندازه‌گیری در غلظت مشخص، برای برگشتن به حالت پایه‌ی حسگر (حالت قبل از اعمال گاز)، روزنه‌ی ورود هوا را بازکرده و اجازه می‌دهیم حسگر در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت آن به حالت پایه برگردد. پس از هر اندازه‌گیری در یک دمای معین، عنصر حسگر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس بالاتر از دمای آزمایش قرار می‌گیرد تا مولکول‌های گاز به‌طور کامل از سطح حسگر جدا شوند. وقتی یک حسگر نیم‌رسانا در معرض گاز کاهنده قرار می‌گیرد، تغییر در مقاومت حسگر، ناشی از واکنش بین گاز کاهنده و گونه‌های اکسیژن جذب شده روی سطح نیم‌رساناست. جذب سطحی گاز که به نوع گاز و مواد حسگر وابسته است، می‌تواند روی حساسیت حسگر گازی تاثیر داشته باشد. در حالی می‌توان انتظار پاسخ بهتری را داشت که مقدار زیادی گاز روی سطح جذب شده و واکنش بین گازهای کاهنده جذب‌شده و گونه‌های مختلف اکسیژن مطلوب‌تر باشد. مقدار یون‌های اکسیژن جذب‌شده و حضور گونه‌های متفاوت آن روی سطح حسگر به‌وسیله‌ی دمای کار حسگر کنترل می‌شود [۲۰]. پاسخ حسگرها (که گاهی حساسیت نیز نامیده می‌شود) به‌صورت نسبت تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر در حضور گاز (R_g) به‌مقاومت الکتریکی حسگر در هوا (R_a) تعریف می‌شود:

$$S= (R_a-R_g)/R_a= \Delta R/R_a \qquad (۷)$$

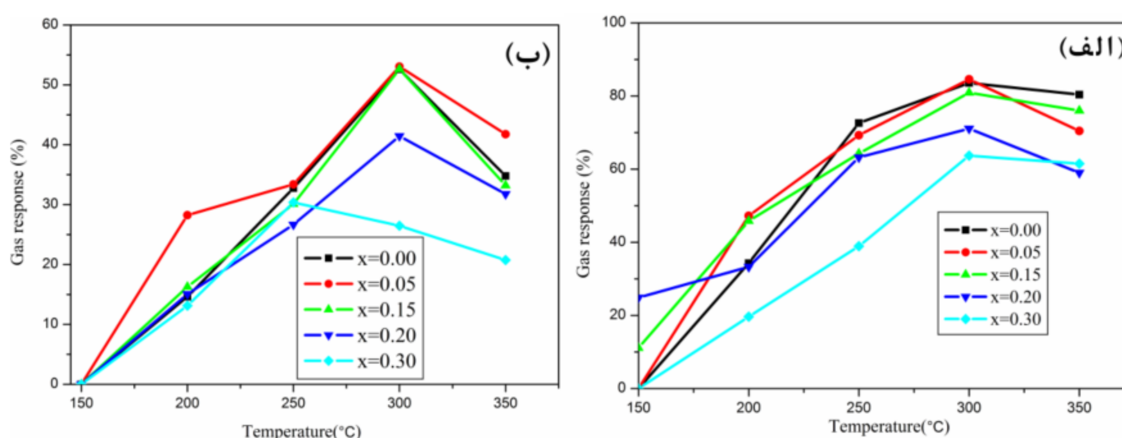
برای اندازه‌گیری پاسخ نمونه‌ها، نخست مقاومت حسگرها بدون حضور گاز و در فشار هوای آزمایشگاه و سپس در حضور گاز (۲۵۰۰ppm استون) اندازه‌گیری شد. شکل ۵ (الف و ب) پاسخ حسگرها را در دماهای کار مختلف و آلایش‌های کبالت به‌ترتیب برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهند که نخست پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می‌یابد و سپس در یک دمای معین به‌مقدار بیشینه خود رسیده و دوباره با افزایش دما کاهش می‌یابد. این رفتار ناشی از رقابت بین سینتیک‌های کند واکنش در دماهای پایین و افزایش واجذبش در دماهای بالاست [۲۱].

چنانکه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، دمای کار بهینه (دمایی که در آن دمای بیشینه پاسخ حسگر مشاهده می‌شود) برای نمونه‌ی بازپخت‌شده فریت نیکل آلاییده با ۳۰٪ کبالت، دمای ۲۵۰°C و برای دیگر نمونه‌ها دمای کار، حدود ۳۰۰°C است. اختلاف دمای کار در نمونه با آلایش کبالت زیاد ممکن است به این دلیل باشد که آلایش زیاد کبالت باعث تغییر در گونه‌های اکسیژن جذب سطحی شده شود. علاوه بر این از مقایسه شکل ۵ (الف و ب) مشاهده می‌شود که بیشینه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت از نمونه‌های بازپخت‌شده بیشتر است که این می‌تواند به‌طور موثری به‌دلیل اندازه‌ی دانه‌ی کوچکتر و در نتیجه سطح موثر بیشتر این نمونه‌ها باشد. همچنین این رفتار ممکن است به‌دلیل تخلخل بیشتر نمونه‌های بدون بازپخت باشد. با توجه به اختلاف قابل توجه بیشینه پاسخ حسگر بر پایه نمونه‌های بدون‌بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت‌شده، حضور اندک فاز ناخالصی Fe_2O_3 نمی‌تواند دلیل این میزان تفاوت باشد. در یک سطح متخلخل گاز هدف می‌تواند به تمام حجم سطح حسگر دسترسی یابد و با سطح واکنش دهد. بنابراین در اثر بالا رفتن واکنش‌های سطحی، بیشینه پاسخ حسگر افزایش می‌یابد. در اثر عملیات بازپخت، اندازه‌ی میانگین دانه‌ها افزایش یافته، در نتیجه نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد. بنابراین تعداد جایگاه‌های فعال موجود در سطح کاهش یافته و باعث کاهش پاسخ نمونه‌ها می‌شود. ساختاری برای حسگری مناسب‌تر است که هم‌اندازه‌ی دانه کوچکتری و هم سطح متخلخل داشته باشد [۲۲]. زمان پاسخ

به‌صورت مدت زمانی که نیاز است تا پاسخ حسگر به ٪۹۰ بیشینه پاسخ کل علامت در حضور گاز هدف برسد، تعریف می-شود. زمان پاسخ یکی از مهم‌ترین پارامترهای حسگر گازی به-شمار می‌رود. زمان بازگشت، نیز زمان لازم برای اینکه پاسخ حسگر به ٪۹۰ مقدار اولیه علامت اصلی وقتی که گاز هدف از سطح نمونه خارج می‌شود برسد، تعریف می‌شود [۲۳].

نمودار پاسخ حسگر بر حسب زمان نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده به‌ترتیب در شکل ۶ (الف و ب) نشان داده شده است. همان‌طوری‌که شکل نشان می‌دهد به محض ورود گاز، افزایش پاسخ حسگرها مشاهده شده و پاسخ نمونه‌ها در کمتر از ۳۰ ثانیه به بیشینه مقدار خود رسیده و سپس ثابت باقی می‌ماند. پس از رسیدن به یک مقدار ثابت، گاز از محفظه خارج شده و دوباره پاسخ حسگرها ثبت می‌شود. پارامترهای حسگری اندازه‌گیری‌شده در دماهای کار بهینه برای حسگرهای بدون بازپخت و بازپخت‌شده در حضور ۲۵۰۰ppm گاز استون در جدول‌های (۲ و ۳) گزارش شده‌اند.

از مقایسه پارامترهای حسگری نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده مشاهده می‌شود که نمونه بدون بازپخت فریت نیکل آلاییده با ٪۵ کبالت ($Ni_{0.95}Co_{0.05}Fe_2O_4$)، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، کمترین زمان پاسخ و بیشترین پاسخ (٪۸۴) را در دمای کار ۳۰۰°C و نمونه‌ی بازپخت شده فریت نیکل آلاییده با ٪۳۰ کبالت ($Ni_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$) کمترین پاسخ



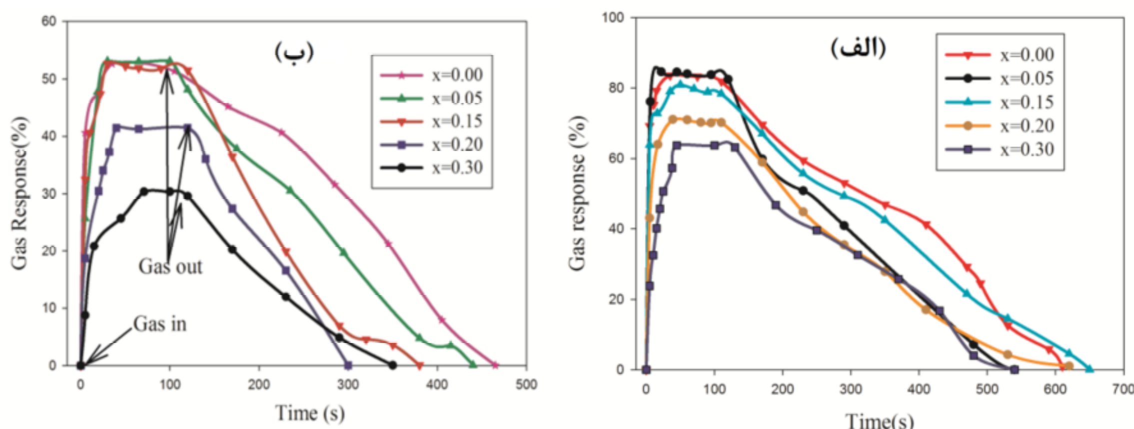
شکل۵ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) بر حسب دما برای ۲۵۰۰ppm استون، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت‌شده.

جدول ۲ پارامترهای حسگری نمونه‌های بدون بازپخت فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دمای کار بهینه.

پاسخ بیشینه (٪)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار بهینه (°C)	x (آلایش کبالت)
۸۳٫۵۹	۶	۱۱	۳۰۰	۰٫۰۰
۸۴٫۵۹	۶	۶	۳۰۰	۰٫۰۵
۸۰٫۹۳	۷٫۵	۱۶	۳۰۰	۰٫۱۵
۷۱٫۰۸	۵٫۵	۱۷	۳۰۰	۰٫۲۰
۶۳٫۷	۵	۳۸	۳۰۰	۰٫۳۰

جدول ۳ پارامترهای حسگری نمونه‌های بازپخت شده فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) در حضور ۲۵۰۰ppm استون در دمای کار بهینه.

پاسخ بیشینه (٪)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار بهینه (°C)	x (آلایش کبالت)
۵۲٫۶۰	۵	۲۲	۳۰۰	۰٫۰۰
۵۳٫۰۵	۴	۱۹	۳۰۰	۰٫۰۵
۵۲٫۶۲	۳	۲۲	۳۰۰	۰٫۱۵
۴۱٫۴۴	۳	۳۲	۳۰۰	۰٫۲۰
۳۰٫۳۶	۳	۷۱	۲۵۰	۰٫۳۰

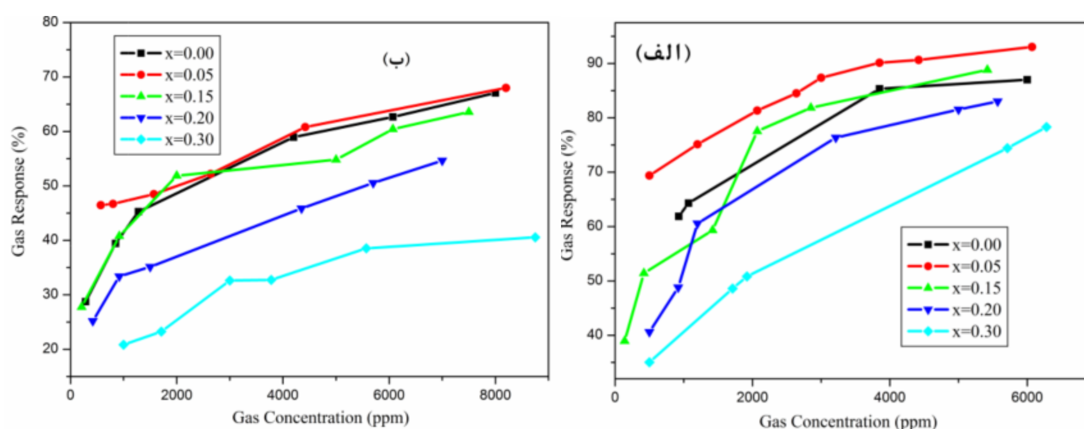


شکل۶ نمودار پاسخ حسگرها با زمان برای نمونه‌های فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) در حضور ۲۵۰۰ppm استون در دمای کار بهینه، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت‌شده.

(۳۰٪) را در دمای کار ۲۵۰°C از خود نشان می‌دهند. یکی از برتری‌های اصلی حسگرهای تهیه‌شده در این کار این است که به محض ورود گاز از خود واکنش نشان می‌دهند. زمان پاسخ نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی واکنش سریع حسگرهای ساخته‌شده به گاز است. زمان بازگشت حسگرها طولانی است که این به دلیل حجمی بودن حسگرهاست. از آنجا که نمونه‌ها به شکل قرص درآمده‌اند، گاز به درون آن‌ها نفوذ کرده و به آرامی از آن خارج می‌شود، در نتیجه باعث افزایش زمان بازگشت حسگرها می‌شود. بعد از مشخص شدن دمای کار بهینه حسگرها، پاسخ حسگرها به ازای غلظت‌های مختلف استون بررسی شد که نتایج این بررسی در شکل ۷ (الف و ب) نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگرها افزایش می‌یابد. پاسخ حسگر گازی به افزایش غلظت گاز تا حدود ۴۰۰۰ppm شدیدتر است و با افزایش بیشتر گاز این تغییرات کندتر شده و به حالت اشباع نزدیک می‌شویم. رسیدن به حالت اشباع در غلظت‌های بالا ناشی از پوشش کامل سطح حسگر با مولکول‌های گاز است. در غلظت‌های کمتر گاز، واکنش‌های سطحی کمتری اتفاق می‌افتد و این به‌دلیل پوشش کمتر سطح دانه‌ها با مولکول‌های گاز است. در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع می‌رسد زیرا در این حالت همه‌ی جایگاه‌های فعال موجود در سطح حسگر با مولکول‌های گاز واکنش داده‌اند و پس از آن با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد داشت. برای غلظت‌های کم گاز واکنش سطحی کمتری روی سطح حسگر رخ می‌دهد که ممکن است به‌دلیل پوشش کمتر دانه‌های سطح حسگر به‌وسیله‌ی مولکول‌های گاز باشد. با افزایش غلظت گاز، واکنش‌های سطحی افزایش یافته و باعث افزایش بیشینه پاسخ حسگر می‌شود. با مقایسه شکل‌های ۷ (الف و ب) مشاهده می‌شود که به‌ازای غلظت‌های مختلف استون نیز بیشینه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت از نمونه‌های بازپخت‌شده بیشتر است که این می‌تواند ناشی از حضور تعداد کافی جایگاه در سطح حسگرهای بدون بازپخت و تخلخل بیشتر باشد.

برداشت

نانوذرات فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}C0_xFe_2O_4$; x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30) به روش خوداحتراقی مایکروموجی تهیه شدند. نمونه‌های به‌دست‌آمده به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰°C بازپخت شدند. خواص ساختاری نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده تایید کرد. در بررسی خواص حسگری نمونه‌ها، اثر دما بر پاسخ حسگرهای ساخته شده بررسی شد و دمای کار بهینه نمونه‌ها به‌دست آمد. نتایج این بررسی نشان داد که نمونه‌های بدون بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت‌شده حساسیت بالاتری از خود نشان می‌دهند. بین نمونه‌های تهیه‌شده، نمونه‌ی بدون بازپخت فریت نیکل آلاییده با ۵٪ کبالت بیشترین پاسخ (۸۴٪) را در دمای کار ۳۰۰°C و نمونه‌ی بازپخت‌شده فریت نیکل آلاییده با ۳۰٪ کبالت، کمترین پاسخ (۳۰٪) را در دمای کار ۲۵۰°C از خود نشان دادند. نتایج حاصل از پاسخ حسگرها به‌ازای غلظت‌های مختلف استون نیز نشان داد که در تمام غلظت‌ها نمونه‌های بدون بازپخت حساسیت بهتری نسبت به نمونه بازپخت‌شده دارند.



شکل ۷ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلاییده با کبالت ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$) بر حسب غلظت‌های استون در دمای کار بهینه، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت‌شده.

مراجع

[1] Ya Tang, Xinwei Wang, Qinghong Zhang, YaogangLi, *"HongzhiWang,Progress in Natural Science"*, Materials International22(1), (2012)53–58.

[2] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and RuiGao, *"Sensors10"*, (2010), 2088-2106.

[3] Rezlescu N., Iftimie N., Rezlescu E., Doroftei C., Popa P.D., *"Sensors and Actuators B 114"*, (2006), 427–432.

[4] Gedam N. N., Kadu A. V., Padole P. R., Bodadeand A. B., Chaudhari G. N., Sensors & Transducers Journal,110 (2009) 86-95.

[5] Kapse V.D., Ghosh S.A., Raghuwanshi F.C., Kapse S.D., *"Materials Chemistry and Physics 113"*, (2009) 638–644.

[6] Florin Tudorache, Paul DorinPopa, Marius Dobromir, Felicia Iacomi, Materials Science and Engineering B 178 (2013)1334-1338.

[7] Rezlescu N., Rezlescu E., Tudorache F., Popa P. D., "*Romanian Reports in Physics*", 61(2009) 223–234.

[8] Sutka A., Mezinskis G., Lusis A., Stingaciu M., Sensors and Actuators B, 171– 172 (2012) 354–360.

[9] Brittany L. Hayes, Aldrichimica ACTA, VOL. 37 (2004) NO. 2.

[10] Sertkol M., Koseo˘glu Y., Baykal A., Kavas H., Bozkurt A., Toprak M.S., Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 325–329.

[11] Wang C.C., Weng Yu.C., Chou T. C., Sensors and Actuators B122 (2007) 591–595.

[12] Gedam N. N., Padole P. R., Rithe S. K., Chaudhari G. N., J Sol-Gel Sci .Techno.l50 (2009) 296–300.

[13] Kamble V.L. , Mathe. Sensors and Actuators B, 131, (2008) 205–209.

[14] Sonali L., Darshane S.S., MullaSuryavanshi I.S., Ceramics International 35 (2009) 1793–1797.

[15] Hankare P.P., Sanadi K.R., Garadkar K.M., Patil D.R., Mulla I.S., Journal of Alloys and Compounds 553, (2013) 383–388.

[16] Shannon R.D., ActaCryst.A 32(1976) 751-767

[17] Amal M. Ibrahim, Abd El-Latif M.M., Morsi M. Mahmoud, Journal of Alloys and Compounds 506, (2010) 201–204.

[18] Kambale R.C., Shaikh P.A., Kamble S.S., Kolekar Y.D., Journal of Alloys and Compounds 478, (2009) 599–603.

[19] Ahmad Umar, Yoon- Bong Hahn, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Volume 3, (2010) Pages 31-52.

[20] JIAO Wan-li, ZHANG Lei, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22 (2012) 1127-1132.

[21] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and RuiGao, Sensors10, (2010) 2088-2106.

[22] Sutka A., Stingaciu M., Mezinskis G., Lusis A., J Mater. Sci. 47 (2012) 2856–2863.

[23] Arafat M. M., Dinan B., Sheikh A. Akbar, Haseeb A. S. M. A., Sensors12 (2012) 7207-7258.